

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 902 040 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.03.1999 Patentblatt 1999/11

(51) Int. Cl.⁶: C08G 18/67, C08F 283/00,
C09D 175/16

(21) Anmeldenummer: 98117140.8

(22) Anmeldetag: 10.09.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 11.09.1997 DE 19739970

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• Schwalm, Reinhold, Dr.
67157 Wachenheim (DE)

• Völlinger, Frank
67480 Edenkoben (DE)
• Beck, Erich, Dr.
68526 Ladenburg (DE)
• Menzel, Klaus
67069 Ludwigshafen (DE)

(74) Vertreter:
Kinzebach, Werner, Dr. et al
Patent Attorneys,
Reitstötter, Kinzebach & Partner,
Sternwartstrasse 4
81679 München (DE)

(54) **Strahlungshärtbare Zubereitungen auf der Basis aliphatischer, Urethangruppen enthaltender Prepolymere mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft strahlungshärtbare Zubereitungen, enthaltend

i) wenigstens ein aliphatisches, Urethangruppen enthaltendes Prepolymer mit im Mittel wenigstens 2 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen,

ii) wenigstens einen monofunktionellen Ester mit einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem monofunktionellen Alkanol, das gesättigte, carbocyclische oder heterocyclische Strukturelemente aufweist und

iii) gegebenenfalls einen di- oder polyfunktionellen Ester einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem aliphatischen Di- oder Polyol.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der strahlungshärtbaren Zubereitungen zum Beschichten von Substraten, ein Verfahren zum Beschichten von Substraten sowie die beschichteten Substrate.

EP 0 902 040 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft strahlungshärtbare Zubereitungen, die wenigstens ein aliphatisches, Urethangruppen enthaltendes Prepolymer mit wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und wenigstens einen monofunktionellen Ester einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem monofunktionellen Alkanol enthalten, das wenigstens einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Carbocyclus oder einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Sauerstoffatomen im Ring als Strukturelement aufweist.

[0002] Strahlungshärtbare Zusammensetzungen haben in der Technik eine breite Anwendung, insbesondere als hochwertige Beschichtungsmaterialien für Oberflächen erlangt. Unter strahlungshärtbaren Zusammensetzungen versteht man Zubereitungen, die ethylenisch ungesättigte Polymere oder Prepolymere enthalten, und die, gegebenenfalls nach einem physikalischen Trocknungsschritt, durch Einwirkung energiereicher Strahlung, beispielsweise durch Bestrahlung mit UV-Licht oder durch Bestrahlung mit energiereichen Elektronen (Elektronenstrahlung) ausgehärtet werden.

[0003] Besonders hochwertige Beschichtungen erhält man, wenn man als strahlungshärtbare Zusammensetzung Zubereitungen einsetzt, die ein ethylenisch ungesättigtes, Urethangruppen enthaltendes Polymer oder Prepolymer enthalten. Ethylenisch ungesättigte, Urethangruppen enthaltende Polymere und Prepolymere sind beispielsweise aus P. K. T. Oldring (Hrsg.), Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulations for Coatings, Inks and Paints, Vol. II, SITA Technology, London 1991, S. 73-123 bekannt. Aufgrund der hohen Viskosität ethylenisch ungesättigter, Urethangruppen enthaltender Polymere und Prepolymere werden derartigen Zusammensetzungen oftmals niedermolekulare, ethylenisch ungesättigte Verbindungen zur Viskositätserniedrigung zugesetzt. Letztere polymerisieren ebenso wie die ethylenisch ungesättigten Polymere und Prepolymere beim Härten aus und werden so in die Beschichtung eingebaut. Man bezeichnet sie daher als Reaktivverdünner. Die Eigenschaften der erhaltenen Beschichtungen werden somit sowohl durch das eingesetzte ethylenisch ungesättigte Polymer bzw. Prepolymer als auch durch den Reaktivverdünner bestimmt. Für optimale Beschichtungseigenschaften ist zudem eine Abstimmung der ethylenisch ungesättigten Polymere bzw. Prepolymere auf die Reaktivverdünner erforderlich.

[0004] Aus der DE-A-27 260 41 sind strahlungshärtbare Zusammensetzungen bekannt, die wenigstens ein Polyetherurethan, das an den Enden mit Acrylat- bzw. Methacrylatgruppen modifiziert ist, und ein niedermolekulares polyfunktionelles Acrylat mit Ethergruppen und Hydroxyalkylacrylate enthalten. Derartige strahlungshärtbare Zusammensetzungen führen zu Beschichtungen mit erhöhter Flexibilität.

[0005] Die EP-A-508 409 offenbart strahlungshärtbare Zusammensetzungen, die wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Polyesterurethan und wenigstens eine nicht-aromatische, niedermolekulare Substanz mit wenigstens einer, vorzugsweise wenigstens zwei (Meth)acryloylgruppen als Vernetzer (= Reaktivverdünner) enthalten. Derartige strahlungshärtbare Zusammensetzungen führen zu Beschichtungen mit verbesserter Witterungsstabilität.

[0006] Grundsätzlich stellt sich bei den strahlungshärtbaren Zusammensetzungen des Standes der Technik das Problem, dass durch Auswahl und Abstimmung der Komponenten (Prepolymer und Reaktivverdünner) einzelne Anwendungseigenschaften wie Beschichtungshärte, Flexibilität und Witterungsbeständigkeit verbessert werden können, dies jedoch immer zu Lasten anderer Anwendungseigenschaften geht. Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zu Grunde, strahlungshärtbare Zusammensetzungen bereitzustellen, die zu Beschichtungen mit ausgewogenen Eigenschaftsprofilen mit großer Härte, hoher Flexibilität und hoher Witterungsbeständigkeit führen und die gleichzeitig eine geringe Verarbeitungsviskosität und eine hohe Aushärtungsgeschwindigkeit aufweisen.

[0007] Diese Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden durch eine strahlungshärtbare Zusammensetzung, die wenigstens ein aliphatisches, Urethangruppen enthaltendes Prepolymer und wenigstens einen monofunktionellen Ester einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem monofunktionellen Alkanol, das wenigstens einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Carbocyclus oder einen entsprechenden Heterocyclus mit einem oder zwei Sauerstoffatomen im Ring als Strukturelement aufweist, enthält.

[0008] Die vorliegende Erfindung betrifft somit strahlungshärtbare Zubereitungen, die

i) wenigstens ein aliphatisches, Urethangruppen enthaltendes Prepolymer, das im Mittel wenigstens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweist (= Komponente A),

ii) wenigstens einen monofunktionellen Ester einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem monofunktionellen Alkanol, das wenigstens einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Carbocyclus oder einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Sauerstoffatomen im Ring als Strukturelement aufweist (= Komponente B) und

iii) gegebenenfalls di- oder polyfunktionellen Ester einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem aliphatischen Di- oder Polyol (= Komponente C), enthalten.

[0009] Erfindungsgemäß ist das aliphatische, Urethangruppen enthaltende Prepolymer frei von aromatischen Strukturelementen wie Phenylen oder Naphthylen oder substituierten Derivaten davon. Komponente B enthält keine Stickstoffatome.

[0010] In der Regel enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 80 Gew.-% und insbesondere 40 bis 70 Gew.-% der Komponente A, 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% und insbesondere 30 bis 50 Gew.-% der Komponente B, 0 bis 40 Gew.-% und bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% der Komponente C und 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A, B und C, übliche Hilfsmittel, mit der Maßgabe, dass die Gewichtsmengen der Komponenten A, B und C sich zu 100 Gew.-% addieren. In der Regel liegt das Gewicht der Komponenten B und C im Bereich von 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% und insbesondere 30 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht A + B + C.

[0011] Je nach gewünschtem Eigenschaftsprofil enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Komponente B und Komponente C oder ausschließlich Komponente B. Wird eine hohe Beschichtungshärte gewünscht, enthält die erfindungsgemäße Zubereitung vorzugsweise Komponente B und Komponente C. Wird hingegen mehr Wert auf eine hohe Flexibilität gelegt, kann auf Komponente C verzichtet werden. Zudem wird mit zunehmendem Gehalt an Komponente C die Viskosität der erfindungsgemäßen Zubereitungen verbessert. Im ersten Fall liegt das Verhältnis von Komponente B zu Komponente C vorzugsweise im Bereich von 20:1 bis 1:1 und insbesondere im Bereich von 10:1 bis 1,5:1.

[0012] In der Regel ist die Komponente A im wesentlichen aus einem oder mehreren aliphatischen Strukturelementen, Urethangruppen und wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Struktureinheiten aufgebaut. Aliphatische Strukturelemente umfassen sowohl Alkylengruppen, vorzugsweise mit 4 bis 10 C-Atomen, als auch Cycloalkylengruppen mit vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen. Sowohl die Alkylenals auch die Cycloalkylengruppen können mit C₁-C₄-Alkyl, insbesondere mit Methyl, ein- oder mehrfach substituiert sein sowie ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome enthalten. Die aliphatischen Strukturelemente sind gegebenenfalls über quartäre oder tertiäre Kohlenstoffatome, über Harnstoffgruppen, Biureth-, Urethdion-, Allophanat-, Cyanurat-, Urethan-, Ester- oder Amidgruppen oder über Ether-sauerstoff oder Aminstickstoff miteinander verbunden. Vorzugsweise ist die Komponente A frei von Urethdionoder Allophanatgruppen sowie von Aminstickstoff. Ferner weist die Komponente A erfindungsgemäß wenigstens zwei ethylenisch ungesättigte Strukturelemente auf. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Vinyl- oder Allylgruppen, die auch mit C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl substituiert sein können, und die sich insbesondere von α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Amiden ableiten. Besonders bevorzugte ethylenisch ungesättigte Struktureinheiten sind Acryloyl- und Methacryloylgruppen wie Acrylamido und Methacrylamido und insbesondere Acryloxy und Methacryloxy. Besonders bevorzugt weist die Komponente A wenigstens drei ethylenisch ungesättigte Strukturelemente pro Molekül auf.

[0013] Ganz besonders bevorzugt sind Komponenten A, in denen die aliphatischen Strukturelemente über Cyanurat-, Biureth- und/oder Urethangruppen miteinander verknüpft sind und die als ethylenisch ungesättigte Strukturelemente Acryloxygruppen aufweisen.

[0014] Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n der Urethangruppen enthaltenden Prepolymere der Komponente A ist vorzugsweise ≤ 2000 und liegt insbesondere im Bereich von 400 bis 1500. Die Doppelbindungsichte in derartigen Prepolymeren liegt vorzugsweise oberhalb 1,5 mol/kg Prepolymer und insbesondere im Bereich von 2 bis 6 mol/kg Prepolymer.

[0015] Derartige ethylenisch ungesättigte, Urethangruppen enthaltende Prepolymere sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt. Bevorzugte, Harnstoffgruppen-freie aliphatische Urethane sind beispielsweise dadurch erhältlich, dass man

i) wenigstens eine aliphatische Verbindung oder ein aliphatisches Prepolymer mit wenigstens zwei und vorzugsweise drei oder 4 Isocyanatgruppen (Komponente a1) mit

ii) wenigstens einer Verbindung, die wenigstens eine reaktive OH-Gruppe und wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist (Komponente a2) und gegebenenfalls

iii) einer oder mehreren aliphatischen Verbindungen mit wenigstens einer reaktiven OH-Gruppe (Komponente a3) umsetzt.

[0016] Hierbei ist das Verhältnis der OH-Gruppen aus den Komponenten a2 und a3 zu den NCO-Gruppen aus der Komponente a1 $OH/NCO \geq 1$, so daß das erhaltene Prepolymer keine NCO-Gruppen enthält. Die Komponente a2 wird vorzugsweise in einer Menge eingesetzt, dass die darin enthaltenen OH-Gruppen (OH_{a2}) mit den NCO-Gruppen aus Komponente a1 in einem Verhältnis OH_{a2}/NCO im Bereich von 0,4 bis 0,95 und bevorzugt von 0,6 bis 0,9 stehen.

[0017] Als Komponente a1 kommen aliphatische Diisocyanate, oligomere Addukte aliphatischer Diisocyanate an polyfunktionelle Alkohole mit vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen, sowie die Urethdione, Isocyanurate, Biurethe und Allo-

phanate aliphatischer Diisocyanate in Frage. Beispiele für geeignete aliphatische Diisocyanate sind Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Octamethylen-diisocyanat, Decamethylen-diisocyanat, Dodecamethylen-diisocyanat, Tetradecamethylen-diisocyanat, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4,4-tetramethylhexan, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (= Isophorondiisocyanat) und 2,4- oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan. Geeignete polyfunktionelle Alkohole umfassen aliphatische Di- oder Polyole mit vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, Dimethylolcyclohexan, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Ditrime-thylolpropan, Erythrit und Sorbit. Die Komponente a1 ist vorzugsweise ausgewählt unter den Trimerisierungsprodukten der vorgenannten aliphatischen Diisocyanate, d. h. den Biurethen und den Isocyanuraten, und den Addukten der vorgenannten aliphatischen Diisocyanate an einen der vorgenannten polyfunktionellen aliphatischen Alkohole mit wenigstens drei reaktiven OH-Gruppen. Besonders bevorzugt wird als Komponente a1 das Isocyanurat und/oder das Biureth des Hexamethylen-diisocyanats und ganz besonders bevorzugt dessen Isocyanurat eingesetzt.

[0018] Als Komponente a2 kommen beispielsweise die Ester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit einem der vorgenannten aliphatischen Polyole sowie die Vinyl-, Allyl- und Methallylether der vorgenannten Polyole in Frage, sofern sie noch eine, gegenüber Isocyanat reaktive OH-Gruppe enthalten. Ferner können auch die Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit Aminoalkoholen eingesetzt werden. Als Komponente a2 werden die Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, 1,4-Butandiolmono(meth)acrylat, Neopentylglykolmono(meth)acrylat, Trimethylolpropanmono(meth)acrylat, Trimethylolpropan-di(meth)acrylat, Pentaerythritdi- und -tri(meth)acrylat bevorzugt. Besonders bevorzugt ist die Komponente a2 ausgewählt unter Hydroxypropylacrylat und Butandiolmonoacrylat und ist insbesondere 2-Hydroxyethylacrylat.

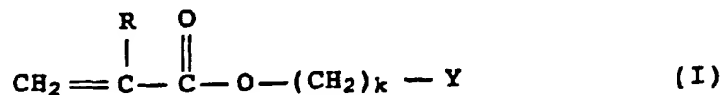
[0019] Geeignete aliphatische Verbindungen mit wenigstens einer reaktiven OH-Gruppe (Komponente a3) sind beispielsweise Alkanole mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, Cycloalkanole mit vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen, sowie Monoalkylether von Polyalkylenglykolen. Beispiele für geeignete Alkanole sind Methanol, Ethanol, n- und Isopropanol, n-, 2-, iso- und tert.-Butanol, Amylalkohol, Isoamylalkohol, n-Hexanol, n-Octanol, 2-Ethylhexanol und Decanol. Geeignete Cycloalkanole umfassen z. B. Cyclopentanol und Cyclohexanol, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit C₁-C₄-Alkyl z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, Isobutyl oder tert.-Butyl, insbesondere mit Methyl substituiert sind. Beispiele für Monoalkylether von Polyalkylenglykolen sind die Mono-C₁-C₄-alkylether und insbesondere die Methylether des Ethylenglykols, des Diethylenglykols oder des Triethylenglykols.

[0020] Die Herstellung der Komponente A erfolgt in bekannter Weise dadurch, dass man die Komponente a1 mit den Komponenten a2 und gegebenenfalls a3 bei Temperaturen vorzugsweise im Bereich von 0 bis 100 °C und insbesondere im Bereich von 20 bis 70 °C zur Reaktion bringt. Vorzugsweise werden zuerst Komponente a1 und a2 zur Reaktion gebracht. Anschließend wird unter Reaktionsbedingungen Komponente a3 zugegeben.

[0021] Zur Beschleunigung der Umsetzung können Katalysatoren, wie sie z. B. in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XIV/2, Thieme-Verlag, Stuttgart 1963, S. 60f. sowie Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl., Bd 19 (1981), S. 306 beschrieben sind, eingesetzt werden. Bevorzugt sind zinnhaltige Katalysatoren wie Dibutylzinndilaurat, Zinn(II)octoat oder Dibutylzinndimethoxid. Im Allgemeinen werden solche Katalysatoren in einer Menge von 0,001 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,005 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktanden, eingesetzt.

[0022] Zur Stabilisierung der radikalisch polymerisierbaren Verbindungen (Komponente a2) werden vorzugsweise 0,001 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,005 bis 1,0 Gew.-% Polymerisationsinhibitoren der Reaktion zugesetzt. Dabei handelt es sich um die üblichen, zur Behinderung der radikalischen Polymerisation geeigneten Verbindungen, z. B. um Hydrochinone oder Hydrochinonmonoalkylether, 2,6-Di-tert.-butylphenole, wie 2,6-Di-tert.-butylkresol, Nitrosamine, Phenothiazine oder Phosphorigsäureester. Die Umsetzung kann sowohl lösungsmittelfrei als auch unter Zusatz von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Als Lösungsmittel kommen inerte Lösungsmittel, z. B. Aceton, Methylethylketon, Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Toluol, C₁-C₄-Alkylester der Essigsäure wie Ethylacetat oder Butylacetat in Frage. Bevorzugt wird die Umsetzung lösungsmittelfrei durchgeführt.

[0023] Als Komponente B können grundsätzlich alle monofunktionellen Ester α,β -ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit einem monofunktionellen Alkanol, das wenigstens einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Sauerstoffatomen im Ring als Strukturelement aufweist, eingesetzt werden. Vorzugsweise leitet sich die Komponente B von Acrylsäure oder Methacrylsäure ab. Beispiele für geeignete Verbindungen der Komponente B umfassen Verbindungen der allgemeinen Formel I



5 worin

10 R ausgewählt ist unter H und CH₃ und insbesondere für H steht,

k eine Zahl von 0 bis 4 und insbesondere 0 oder 1 ist, und

15 Y für einen 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten Carbocyclus oder einen 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten Heterocyclus mit einem oder zwei Sauerstoffatomen steht, wobei der Heterocyclus gegebenenfalls mit C₁-C₄-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, Isobutyl oder tert.-Butyl, substituiert ist.

[0024] Vorzugsweise leitet sich der 5- oder 6-gliedrige, gesättigte Heterocyclus von Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, 1,3-Dioxolan, 1,3- oder 1,4-Dioxan ab.

20 [0025] Besonders bevorzugt ist die Komponente B ausgewählt unter Trimethylolpropanmonoformalacrylat, Glycerinmonoformalacrylat, Cyclohexylmethylacrylat, 4-Tetrahydropyranylacrylat, 2-Tetrahydropyranylmethylacrylat und Tetrahydrofurfurylacrylat. Ganz besonders bevorzugt wird als Komponente B Trimethylolpropanmonoformalacrylat eingesetzt.

25 [0026] Darüber hinaus können die strahlungshärtbaren Zubereitungen in den oben angegebenen Mengen einen di- oder polyfunktionellen Ester einer α,β-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem aliphatischen Di- oder Polyol enthalten. Geeignet sind beispielsweise die Veresterungsprodukte der oben im Zusammenhang mit Komponente A1 aufgeführten Di- oder Polyole. Bevorzugt werden die Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure, insbesondere die Diester von Diolen. Vorzugsweise enthalten die Diöle bzw. die Polyole außer den OH-Funktionen keine weiteren Heteroatome. Beispiele für geeignete Komponenten B umfassen Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Cyclohexandioldi(meth)acrylat und 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexandi(meth)acrylat, ferner Trimethylolethantri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat und Pentaerythritetra(meth)acrylat. Besonders bevorzugte Komponenten B sind Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, 1,4-Cyclohexandioldiacrylat und 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexandioldiacrylat.

35 Ganz besonders bevorzugt ist Hexandioldiacrylat.

[0027] Ferner können die erfindungsgemäßen, strahlungshärtbaren Zubereitungen je nach Verwendungszweck bis zu 20 Gew.-% übliche Hilfsmittel wie Verdicker, Verlaufshilfsmittel, Entschäumer, UV-Stabilisatoren, Gleitmittel und Füllstoffe enthalten. Geeignete Hilfsmittel sind dem Fachmann hinreichend aus der Lack-Beschichtungs-Technologie bekannt. Geeignete Füllstoffe umfassen Silikate, z. B. durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid erhältliche Silikate wie Ärosil® der Fa. Degussa, Kieselerde, Talkum, Aluminiumsilikate, Magnesiumsilikate, Calciumcarbonate etc. Geeignete Stabilisatoren umfassen typische UV-Absorber wie Oxanilide, Triazine und Benzotriazol (letztere erhältlich als Tinuvin®-Marken der Ciba-Spezialitätenchemie) und Benzophenone. Diese können alleine oder zusammen mit geeigneten Radikalfängern, beispielsweise sterisch gehinderten Aminen wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,6-Di-tert.-butylpiperidin oder deren Derivate, z. B. Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacinat eingesetzt werden. Stabilisatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-% und vorzugsweise 0,5 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf die in der Zubereitung enthaltenen Komponenten A bis C eingesetzt.

45

[0028] Sofern die Aushärtung mittels UV-Strahlung erfolgt, enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen wenigstens einen Photoinitiator, der die Polymerisation ethylenisch ungesättigter Doppelbindungen initiieren kann. Hierzu zählen Benzophenon und Benzophenonderivate, wie 4-Phenylbenzophenon und 4-Chlorobenzophenon, Michlers Keton, Anthron, Acetophenonderivate, wie 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, Benzoin und Benzoinether, wie methyl-, Ethyl- und Butylbenzoinether, Benzilketale, wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Anthrachinon und seine Derivate wie β-Methylanthrachinon und tert.-Butylanthrachinon, Acylphosphinoxide, wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenyl-phosphinat und Bisacylphosphinoxide. Die vorgenannten Photoinitiatoren werden, sofern erforderlich, in Mengen von 0,05 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbaren Komponenten A, B und C der erfindungsgemäßen Zubereitungen eingesetzt. Sofern die erfindungsgemäße Zubereitung mittels Elektronenstrahlung gehärtet wird, kann auf Photoinitiatoren verzichtet werden. Bei Anwendung der Elektronenstrahlungshärtung können die erfindungsgemäßen Zubereitungen

55

auch farbige Pigmente enthalten.

[0029] Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen keine Pigmente oder Füllstoffe. Ferner sind die erfindungsgemäßen Zubereitungen vorzugsweise frei von nicht-polymerisierbaren inerten Lösungsmitteln.

[0030] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen erfolgt durch Abmischen der Komponenten in bekannter Weise. Das Abmischen kann bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur bis 100 °C, beispielsweise mittels üblichen Mischvorrichtungen wie Rührkesseln oder statischen Mischern erfolgen.

[0031] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen erweisen sich besonders geeignet zum Beschichten von Substraten wie Holz, Papier, Kunststoffoberflächen, mineralischen Baustoffen wie Zement-Formsteine und Faserzementplatten, und insbesondere für Metalle oder beschichtete Metalle.

[0032] Demnach betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zum Beschichten von Substraten, insbesondere von Metallen oder beschichteten Metallen, sowie die durch dieses Verfahren erhältlichen beschichteten Substrate. Die Beschichtung der Substrate erfolgt in der Regel dadurch, dass man wenigstens eine erfindungsgemäße, strahlungshärtbare Zubereitung auf das zu beschichtende Substrat in der gewünschten Stärke aufbringt, gegebenenfalls vorhandenes Lösungsmittel entfernt und anschließend durch Einwirkung energiereicher Strahlung wie UV-Strahlung oder Elektronenstrahlung aushärtet. Dieser Vorgang kann, sofern gewünscht, ein- oder mehrfach wiederholt werden. Das Aufbringen der strahlungshärtbaren Zubereitungen auf das Substrat erfolgt in bekannter Weise, z. B. durch Spritzen, Spachteln, Rakeln, Bürsten, Rollen oder Gießen. Die Beschichtungsstärke liegt in der Regel im Bereich von 3 bis 500 g/m² und vorzugsweise 10 bis 200 g/m² entsprechend Nassfilmdicken von etwa 3 bis 500 µm, vorzugsweise 10 bis 200 µm. Das Aufbringen kann sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise jedoch nicht oberhalb 100 °C erfolgen. Anschließend werden die Beschichtungen durch Einwirkung der energiereichen Strahlung, vorzugsweise UV-Strahlung der Wellenlänge 250 bis 400 nm oder durch Bestrahlung mit energiereichen Elektronen (Elektronenstrahlung; 150 bis 300 keV) gehärtet. Als UV-Quellen dienen beispielsweise Hochdruckquecksilberdampflampen, z. B. CK- oder CK1-Strahler der Fa. IST. Die üblicherweise zur Vernetzung ausreichende Strahlungs-dosis liegt im Bereich von 80 bis 3000 mJ/cm².

[0033] In einem bevorzugten Verfahren erfolgt die Aushärtung kontinuierlich, indem man das mit der erfindungsgemäßen Zubereitung behandelte Substrat mit konstanter Geschwindigkeit an einer Strahlungsquelle vorbeiführt. Hierfür ist es erforderlich, dass die Aushärtungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Zubereitung ausreichend hoch ist.

[0034] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen zeichnen sich durch eine niedrige Viskosität, vorzugsweise ≤ 10 Pas (bestimmt bei 23 °C mittels eines ICI Kegel-Platte Viskosimeters) und eine hohe Reaktivität, gekennzeichnet durch einen Wert ≥ 10 m/min aus (die Reaktivität in m/min entspricht der Geschwindigkeit, mit der ein mit einer strahlungshärtbaren Zubereitung in einer Nassfilmstärke von 100 µm handeltes Substrat an einer UV-Quelle mit einer Leistung von 120 W/cm in einem Abstand von 10 cm vorbeigeführt werden kann, so dass noch vollständige Aushärtung stattfindet). Gleichzeitig können hohe Härten, charakterisiert durch eine Pendeldämpfung (analog DIN 53157, s.u.) ≥ 80 sec. und hohe Flexibilität, charakterisiert durch Erichsen-Tiefungen ≥ 5 mm (s.u.) realisiert werden, ohne dass Abstriche in der Viskosität und der Reaktivität zu verzeichnen sind. Zudem zeichnen sich die aus den erfindungsgemäßen Zubereitungen erhältlichen Beschichtungen durch eine erhöhte Witterungsbeständigkeit aus, wie sie beispielsweise durch Sun-Test-Versuche bestimmt werden kann.

[0035] Die im folgenden angegebenen Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

Beispiele

I Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitung

1. Beispiele 1 bis 10

[0036] In einem Rührkessel wurden 1000 Teile¹⁾ Cyanurat des Hexamethylendiisocyanats, 1,44 Teile 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol und 0,72 Teile Hydrochinonmonomethylether vorgelegt. Man erwärmte auf 50 °C, gab 0,3 Teile Dibutylzinndilaurat zu und ließ anschließend bei einer Temperatur von 50 bis 60 °C x Teile Hydroxyethylacrylat (HEA, s. Tabelle 1) zutropfen. Anschließend erwärmte man auf 70 °C und behielt diese Temperatur drei Stunden bei. Danach gab man unter Beibehaltung der Temperatur y Teile Methanol (MeOH, s. Tabelle 1) zu und behielt die Temperatur weitere 2 Stunden bei bis der NCO-Wert auf 0,05 % abgefallen war. Anschließend ließ man abkühlen und füllte das farblose Produkt bei 60 °C ab.

1) Alle Mengenangaben (Teile) sind hier und im folgenden als Gewichtsteile zu verstehen.

[0037] Anschließend wurden die so erhaltenen Urethanacrylate in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen mit Trimethylolpropanmonoformalacrylat (TMPMFA), gegebenenfalls 1,6-Hexandioldiacrylat und 4 Gew.-% Photoinitiator (2-

Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on = Darocure® 1173 der Fa. Ciba-Spezialitätenchemie), bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis C abgemischt. In Tabelle 1 sind die für die Zubereitungen der Beispiele 1 bis 10 gefundenen Viskositätswerte und die Reaktivitäten angegeben.

Tabelle 1

	Urethan-Prepolymer			HDDA	TMPMFA	Viskosität ³⁾	Reaktivität ⁴⁾
Bsp.	x HEA ¹⁾	y MeOH ¹⁾	[Gew.%] ²⁾	[Gew.%] ²⁾	[Gew.%] ²⁾	[Pas]	m/min
1	362	76,3	70	0	30	9,9	20
2	453	50,8	62,5	0	37,5	6,0	20
3	453	50,8	60	5	35	2,6	20
4	453	50,8	60	6	34	2,5	20
5	453	50,8	60	0	40	3,1	20
6	513	33,9	61,4	0	38,6	3,8	20
7	513	33,9	60	5	35	4,0	20
8	513	33,9	60	6	34	4,0	25
9	513	33,9	60	0	40	6,0	25
10	453	50,8	40	20	40	0,33	20

1) Gew.-Teile Hydroxyethylacrylat (HEA) bzw. Methanol bei 1000 Gewichtsteilen Cyanurat des Hexamethylendiisocyanats

2) Gew.-% der Komponenten A bis C in der strahlungshärtbaren Zubereitung

3) bestimmt bei 23 °C mittels eines ICI Kegel-Platte Viskosimeters

4) bestimmt an Beschichtungen mit einer Nassfilmdicke von 100 µm auf Glas in der oben beschriebenen Weise

Beispiele 11 bis 14, Vergleichsbeispiele V1 und V2

[0038] Analog den Beispielen 1 bis 10 wurde ein Urethanacrylat aus 1000 Gewichtsteilen Isocyanurat des Hexamethylendiisocyanats, 453 Teilen Hydroxyethylacrylat und 50,8 Teilen Methanol hergestellt. 70 Teile des so hergestellten Urethanacrylats wurden dann mit jeweils 30 Teilen des in Tabelle 2 angegebenen Monoacrylats (Komponente B) und 4 Teilen Photoinitiator Darocure® 1173 abgemischt.

[0039] Die Viskosität und die Reaktivität der so erhaltenen Zubereitungen sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Beispiele 11 bis 15, Vergleichsbeispiele V1, V2			
Beispiel	Komponente B	Viskosität [Pas]	Reaktivität [m/min]
11	Glycerinmonoformalacrylat	4,6	15
12	Tetrahydrofurfurylacrylat	1,8	15
13	Tetrahydropyran-4-ylacrylat	3,6	15
14	Cyclohexylmethylacrylat	2,8	15
15	Tetrahydropyranyl-2-methylacrylat	3,6	15
V1	Tripropylenglykolmonomethyletheracrylat	3,6	20
V2	Dipropylenglykolmonomethyletheracrylat	2,4	30

II. Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Beschichtungen aus den Beispielen 1 bis 14 sowie den Vergleichsbeispielen V1 und V2

1. Beschichtungshärte

[0040] Die Charakterisierung der Beschichtungshärte erfolgte durch Bestimmung der Pendeldämpfung analog DIN 53157. Hierzu wurden die strahlungshärtbaren Zusammensetzungen der Beispiele und der Vergleichsbeispiele mit einer Nassfilmdicke von 100 µm auf Glas aufgebracht. Die so erhaltene Probe wurde zur Aushärtung mit einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min in einem Abstand von 10 cm an einen Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler (120 W/cm) zweimal vorbeigeführt. Anschließend wurde die Pendeldämpfung mit einem Pendelgerät nach DIN 53157 (König) bestimmt. Die Angabe erfolgt in Sekunden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

2. Flexibilität

[0041] Die Bestimmung der Flexibilität der Beschichtung erfolgte durch Ermittlung der Erichsen-Tiefung analog DIN 53156. Hierzu wurde mittels eines Spiralrakels die jeweilige Zubereitung in einer Nassfilmdicke von 50 µm auf BONDER-Blech 132 aufgebracht. Zur Aushärtung wurde in der oben beschriebenen Weise mit einem Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler (120 W/cm) belichtet. Anschließend wurde die Erichsen-Tiefung durch Eindrücken einer Metallkugel in die nicht beschichtete Seite des Blechs (DIN 53156) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Beispiel	Pendeldämpfung [sec]	Erichsen-Tiefung [mm]
1	80	7,0
2	98	6,5
3	86	6,8
4	89	6,6
5	88	6,9
6	85	5,7
7	102	5,3
8	122	5,7
9	130	5,5
10	105	5,5
11	120	6,3
12	90	6,6
13	130	5,8
14	110	6,0
15	80	6,3
V1	21	7,0
V2	25	7,0

III. Bestimmung der Witterungsstabilität der erfindungsgemäßen Beschichtungen

[0042] Als Testsysteme dienten Zubereitungen aus 70 Gewichtsteilen des Urethanacrylats aus Beispiel 2, 30 Teilen Reaktivverdünner gemäß Tabelle 4 und Photoinitiator Darocure® 1173 (Beispiel 16, Vergleichsbeispiele V3 und V4). Die Zubereitungen wurden anschließend mit einer Nassfilmstärke von 100 µm mittels eines Kastenrakels auf eine Glasplatte aufgebracht, in der für die Pendelhärtung beschriebenen Weise durch UV-Strahlung gehärtet und anschließend in einer Bestrahlungsapparatur Heräus-Sun-Test CPS+ mit einer Leistung von 750 W/m² bei einer Temperatur von 37 °C bestrahlt. Nach verschiedenen Zeiten wurde die Vergilbung als b-Werte des L*a*b-Systems (ermittelt mit

einem Minolta Remissions-Farbmetrik-Messgerät) sowie der Glanzgrad nach DIN 67530 unter 60° Messgeometrie aufgenommen. Die b-Werte sind in Tabelle 4 für verschiedene Zeitpunkte zusammengefaßt. Die Glanzwerte aller Formulierungen lagen im Bereich von 170 bis 178 und blieben während der 1000-stündigen Belastungszeit auf annähernd gleichem Niveau.

Tabelle 4

Beispiel	Reaktivverdünner	b-Werte			
		0 h	160 h	700 h	1000 h
V3	HDDA ¹⁾	0,45	0,7	0,7	0,82
16	TMPMFA ²⁾	0,29	0,47	0,5	0,55
V4	LR8945 ³⁾	0,3	1,79	3,0	3,6

1) 1,6-Hexandioldiacrylat

2) Trimethylolpropanmonoformalacrylat

3) Laromer[®] LR8945 der BASF; mit Bisphenol-A-Einheiten modifiziertes Polyetheracrylat

[0043] Die Zunahme der b-Werte entspricht einer zunehmenden Vergilbung. Die Zunahme der Vergilbung ist am wenigsten ausgeprägt für die erfindungsgemäße Zubereitung des Beispiels 16.

[0044] Ferner wurde die thermische Belastbarkeit der Zubereitungen aus Beispiel 16 sowie den Vergleichsbeispielen V3 und V4 durch Bestimmung des b-Werts nach Temperung bei 100 °C für 24 Stunden ermittelt. Parallel hierzu wurde eine Zubereitung untersucht, bei der das HDDA aus Beispiel V3 gegen N-Vinylcaprolactam ausgetauscht worden war (Vergleichsbeispiel V5). Für Beispiel 15 sowie die Vergleichsbeispiele V3 und V4 wurde keine nennenswerte Zunahme des b-Werts beobachtet. Hingegen nimmt der b-Wert für die Probe aus V5 dramatisch zu, was einer deutlichen Vergilbung bei thermischer Belastung entspricht.

Patentansprüche

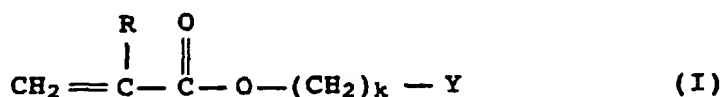
1. Strahlungshärtbare Zubereitung, enthaltend

i) wenigstens ein aliphatisches, Urethangruppen enthaltendes Prepolymers, das im Mittel wenigstens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweist (= Komponente A),

ii) wenigstens einen monofunktionellen Ester einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem monofunktionellen Alkanol, das wenigstens einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Carbocyclus oder einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Sauerstoffatomen im Ring als Strukturelement aufweist (= Komponente B) und

iii) gegebenenfalls einen di- oder polyfunktionellen Ester einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem aliphatischen Di- oder Polyol (= Komponente C).

2. Strahlungshärtbare Zubereitung nach Anspruch 1, worin die Komponente B eine Verbindung der allgemeinen Formel I



ist, worin

R ausgewählt ist unter H und CH_3 ,

k eine Zahl von 0 bis 4 ist, und

Y für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten Carbocyclus oder einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten Heterocyclus mit einem oder zwei Sauerstoffatomen steht, wobei der Heterocyclus gegebenenfalls mit C₁-C₄-Alkyl substituiert ist.

- 5 3. Strahlungshärtbare Zubereitung nach Anspruch 1 oder 2, worin die Komponente C ausgewählt ist unter den Diacrylaten und Dimethacrylaten aliphatischer Diole, insbesondere 1,6-Hexandioldiacrylat und/oder 1,4-Butandiol-diacrylat.
- 10 4. Strahlungshärtbare Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen des aliphatischen, Urethangruppen enthaltenden Prepolymers in Form von Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen vorliegen.
- 15 5. Strahlungshärtbare Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das aliphatische, Urethan-gruppen enthaltende Prepolymer erhältlich ist durch Umsetzung von
 - i) wenigstens einer aliphatischen Verbindung oder einem aliphatischen Prepolymer mit wenigstens zwei Iso-cyanatgruppen (Komponente a1),
 - ii) wenigstens einer Verbindung, die wenigstens eine reaktive OH-Gruppe und wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist (Komponente a2) und gegebenenfalls
 - 20 iii) einer oder mehreren aliphatischen Verbindungen mit wenigstens einer reaktiven OH-Gruppe (Komponente a3).
- 25 6. Strahlungshärtbare Zubereitung nach Anspruch 5, wobei die Komponente a1 ausgewählt ist unter den Biurethen und den Isocyanuraten aliphatischer Diisocyanate sowie den Addukten aliphatischer Diisocyanate an polyfunktio-nelle, aliphatische Alkohole mit wenigstens 3 reaktiven OH-Gruppen.
- 30 7. Strahlungshärtbare Zubereitung nach Anspruch 5 oder 6, wobei die Komponente a2 ausgewählt ist unter den Estern der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit wenigstens einem aliphatischen Di- oder Polyol, wobei der Rest noch wenigstens eine freie OH-Gruppe aufweist.
- 35 8. Strahlungshärtbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei die Komponente a3 ein monofunktionel-les Alkanol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.
9. Verwendung der strahlungshärtbaren Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche zum Beschichten von Substraten, insbesondere von Metallen oder beschichteten Metallen.
- 40 10. Verfahren zum Beschichten von Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man eine strahlungshärtbare Zuberei-tung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 auf das zu beschichtende Substrat aufbringt, gegebenenfalls vorhandenes Lösungsmittel entfernt und anschließend durch Bestrahlung mit UV- oder Elektronenstrahlung aushärtet.
- 45 11. Beschichtetes Substrat, erhältlich durch ein Verfahren nach Anspruch 10.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 98 11 7140

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.8)
X	US 5 475 038 A (SKOULTCHI MARTIN M) 12. Dezember 1995 * Spalte 1, Zeile 45 - Spalte 4, Zeile 5 * * Ansprüche 1,9,10 * * Beispiel I *	1,2,4,5, 7,9-11	C08G18/67 C08F283/00 C09D175/16
X	EP 0 658 582 A (THERA GES FUER PATENTE) 21. Juni 1995 * Seite 3, Zeile 2 - Seite 6, Zeile 57 * * Beispiele B,10,11; Tabellen 1,2 *	1,4,5, 7-11	
X	US 4 072 770 A (TING VINCENT WEN-HWA) 7. Februar 1978 * Spalte 1, Zeile 26 - Spalte 5, Zeile 51 * * Beispiele 1,2; Tabelle 1 * * Ansprüche 1,2,9,14 *	1,4,7, 9-11	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9327 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 93-216860 XP002085056 & JP 05 140254 A (DAINIPPON INK & CHEM KK) , 8. Juni 1993 * Zusammenfassung *	1,3-5,7, 9-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C08G C08F C09D
A	EP 0 457 499 A (AVERY DENNISON CORP) 21. November 1991 * Seite 2, Zeile 20 - Seite 4, Zeile 11 * * Beispiel 2 *	1,2,7, 9-11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19. November 1998	Prüfer Neugebauer, U
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/92 (P4/C03)

